



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 177 807
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85111671.5

(51) Int. Cl. : C 07 C 69/24, C 07 C 69/06,
C 07 C 69/14, C 11 B 9/00,
A 61 K 7/46

(22) Anmeldetag: 16.09.85

(30) Priorität: 10.10.84 CH 4856/84
06.08.85 CH 3370/85(27) Anmelder: L. GIVAUDAN & CIE Société Anonyme,
CH-1214 Vernier-Genève (CH)(40) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.04.88
Patentblatt 88/16(27) Erfinder: Ochsner, Paul Albert, Dr., 30 Avenue des
Tilleuls, CH-1203 Genf (CH)

(30) Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI NL

(27) Vertreter: Urech, Peter, Dr. et al,
Grenzacherstrasse 124 Postfach 601, CH-4002 Basel
(CH)

(54) Hexanoate, Verfahren zu deren Herstellung und Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt an solchen Verbindungen.

(57) Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe, und zwar die
Hexanoateworin R¹ C₁₋₄-Aikyl oder C₂₋₄-Alkenyl und R² Wasserstoff, C₁₋₃-Aikyl, C₂₋₃-Alkenyl oder C₁₋₂-Alkoxy bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Hexanoate I.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von I als
Riechstoffe und Riechstoffkompositionen, die durch einen
Gehalt an Verbindungen I gekennzeichnet sind.

- Lin 16 83 15X

- Lin 12 19 24A

A2

307

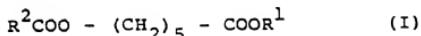
EP 0 1

Ref. 6510/219

L. Givaudan & Cie Société Anonyme, Vernier-Genève (Schweiz)

Hexanoate, Verfahren zu deren Herstellung und Riech-
und/oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt
an solchen Verbindungen

1 Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe. Es handelt sich dabei um die Verbindungen der Formel



5 worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

Die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele solcher Reste sind:

10 Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl,
Vinyl, Allyl, Propenyl, Methallyl, Methoxy, Aethoxy, etc.

1 Die Formel I soll im übrigen sämtliche im Hinblick auf vorhandene cis/trans-Isomerie möglichen geometrischen Isomeren erfassen.

5 Die Verbindungen I weisen besondere organoleptische Eigenschaften auf, auf Grund derer sie sich vorzüglich als Riechstoffe eignen.

10 Die Erfindung betrifft demgemäß auch die Verwendung der Verbindungen I als Riechstoffe und Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an Verbindungen I.

15 Bevorzugt sind das 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat, das 6-Iso-butyroxy-äthyl-hexanoat und das 6-Propionoxy-allyl-hexanoat.
Weitere interessante Ester sind: 6-Formoxy-methyl-hexanoat, 6-Formoxy-allyl-hexanoat, 6-Formoxy-isobutyl-hexanoat, 6-Acetoxy-allyl-hexanoat und 6-Acetoxy-isobutyl-hexanoat, 6-Aethoxycarbonyloxy-äthyl-hexanoat.

20 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



25 worin R^1 obige Bedeutung hat,
verestert.

30 Die Veresterung der Alkohole II wird in an sich bekannter Weise unter Verwendung der üblichen Acylierungsmittel, also z.B. Acylhalogeniden oder Säureanhydriden durchgeführt. Bevorzugt ist die Arbeitsweise unter Verwendung der Säureanhydride. Man arbeitet zweckmässigerweise in Anwesenheit von Phosphorsäure.

35 Man kann aber auch, wie gesagt, unter Verwendung der Acylhalogenide arbeiten; in diesem Fall wird zweckmässiger-

1 weise in Anwesenheit von tertiären Aminen, wie Pyridin oder
N,N-Dimethylanilin gearbeitet.

5 Die Kohlensäureester I ($R^2 = C_{1-2}$ -Alkoxy) werden in an
sich bekannter Weise hergestellt, also zweckmässigerweise
durch Umsetzung der Alkohole II mit Chlorameisensäureester
in Anwesenheit von tertiären Aminen, wie Pyridin oder
N,N-Dimethylanilin.

10 Die Ester I werden zweckmässig durch Destillation unter
verminderter Druck gereinigt; sie stellen farblose bis
leicht gelblich gefärbte Flüssigkeiten dar, sind unlöslich
in Wasser, aber löslich in organischen Lösungsmitteln, wie
z.B. Alkoholen, Aethern, Ketonen, Estern, Kohlenwasser-
stoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen.

15 Die Verbindungen der allgemeinen Formel I weisen, wie
oben gesagt, besondere organoleptische Eigenschaften auf.

20 Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich insbeson-
dere durch eine Kombination von fruchtigen Noten und aus-
gesprochener Haftfestigkeit aus. Sie verstärken auch Holz-
und Moschusnoten von Riechstoffkompositionen, ohne dass da-
bei ihr Eigengeruch störend wirkt.

25 Im Vordergrund des Interesses stehen die Himbeernoten,
wie sie insbesondere das 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat und das
6-Isobutyroxy-äthyl-hexanoat in ausgesprochener Weise auf-
weisen.

30 Es sind zwar bereits eine Reihe von Himbeerriechstoffen
bekannt, z.B. das Piperonylacetone oder das p-Hydroxybenzyl-
acetone. Es handelt sich jedoch dabei durchweg um Verbin-
dungen, die aufgrund ihrer Struktur um ein Vielfaches teurer
sind.

Ueberraschend im Falle von 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat und
von 6-Aethoxycarbonyloxy-äthyl-hexanoat ist nun die Ver-

1 stärkung der Holznote des Himbeeraromas in konventionellen
Himbeerkompositionen und das Auftreten eines ausgesprochen
fixativen Effekts, ohne dass dabei die fruchtige Note in
irgend einer Weise negativ beeinflusst würde.

5 Auch die übrigen Verbindungen I zeichnen sich insbeson-
dere durch fruchtige Noten aus, wobei aber in gewissen

10

1 Fällen auch noch blumige Nebennoten erwähnenswert sind.

5 Erwähnenswert sind hier insbesondere noch das 6-Pro-
pionoxy-methyl-hexanoat (Narzisse) und das 6-Acetoxy-iso-
butyl-hexanoat (nach Nerolidol).

10 Die Verbindungen der Formel I eignen sich auf Grund
ihrer Geruchsnoten insbesondere beim Verstärken von frucht-
tigen Noten und als Verstärker von Moschusnoten. Daneben
eignen sie sich zur Modifizierung einer ausgesprochen
breiten Palette von bekannten, z.B.

15 a) blumigen Kompositionen, in denen z.B. die warmen
Moschusnoten verstärkt zum Ausdruck kommen sollen (z.B.
für Herren-Colognes),

b) des weiteren aber auch von Chypre-Kompositionen
(Extrait-Typen, Kompositionen der femininen Richtung), von

20 c) Tabak- und Holz- und Fougère-Kompositionen, (Extrait-
Typen der masculinen Richtung) und von

25 d) Kompositionen mit grünen Noten, wo insbesondere eine
erwünschte Verstärkung und Abrundung und harmonisierende
Effekte erzielt werden.

30 Als Riechstoffe eignen sich die Verbindungen I auf
Grund ihrer oben beschriebenen, originellen Noten, insbe-
sondere in Kombination mit einer Reihe von natürlichen und
synthetischen Riechstoffen, wie z.B.

- Naturprodukten

35 wie Angelikawurzöl, Galbanumöl, Vetiveröl, Patchouli-
öl, Sandelholzöl, Mandarinöl, Muskatellersalbei,
Ylang-Ylang-öl, Cedernöl, Fichtenöl, Lavendelöl,
Bergamotteöl, Citronenöl, Orangenöl, Corianderöl,
Eichenmoos, Castoreum, Ciste labdanum, Calmusöl,
Geraniumöl, Jasmin absolute, Rosenöl, Cassis absolute,

1 Narzissen absolue, Verveine absolue, Grapefruit-
Extrakten, usw.

- Aldehyden

5 wie C_{10}^- , C_{11}^- , C_{14} -Aldehyd, Hydroxycitronellal,
Cyklamenaldehyd, Benzaldehyd, p-tert.-Butyl- α -methyl-
hydrozimtaldehyd, Citral, Citronellal, 2,6-Dimethyl-
5-hepten-1-al, Isovaleraldehyd, trans-2-Hexenal,
trans-2-Octenal, n-Octanal, n-Nonanal, trans-2-cis-
10 6-Nonadienal, 2,4-Decadienal, Methylnonyl-acetalde-
hyd, Cyclal C(1,3-Dimethyl-cyclohex-1-en 4(und 5)-
carboxaldehyd), Lyral, usw.

- Ketonen

15 wie alpha-Jonon, beta-Jonon, Methyljonon, Allyljonon,
Acetanisol, 4-(para-Hydroxyphenyl)-2-butanon, Campher,
Menthon, Carvon, Pulegon, p-Methylacetophenon, Methyl-
amylketon, usw.

20 - Acetalen und Ketalen

wie Phenylacetaldehyd-dimethylacetal, Phenylacetalde-
hyd-glycerinacetal, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-äthyl-
acetat, Capronaldehyd-dimethylacetal, Acetal R (ge-
misches Acetal von Acetaldehyd mit Phenyläthylal-
25 kohol und n-Propanol), usw.

- Aethern

30 wie Eugenolmethyläther, Methyl-1-methyl-cyclododecyl-
äther, Anethol, Estragol, Rosantolène (Methyläthyl-
saligenin), usw.

- Phenolkörpern

wie Vanillin, Eugenol, Creosol, Chavicol, usw.

35

- Alkoholen

wie Butanol, n-Hexanol, cis-3-Hexenol, trans-2-cis-6-
Nonadienol, cis-6-Nonenol, Linalool, Geraniol, Rho-
dinol, Nerol, Citronellol, Nerolidol, Farnesol,

1 Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol, Zimtalkohol, Ter-
 pineol, Patchone (4-tert.-Butylcyclohexanol), usw.

- Estern

5 wie Aethylformiat, Aethylacetat, Isoamylacetat, t-
 Butylcyclohexylacetat, Myraldylacetat ^R (Givaudan),
 Benzylacetat, Styrrallylacetat, Aethyl- α -methyl-phenyl-
 glycidat, Maltylisobutyrat, Dimethylbenzylcarbinyl-
 acetat und butyrat, Linalylacetat, Isobutylacetat,
10 n-Amylbutyrat, n-Amylvalerianat, Aethylpalmitat,
 Cinnamylformiat, Terpenylacetat, Geranylacetat, Hexyl-
 salicylat, Linalylanthranilat, Amylsalicylat, Methyl-
 dihydrojasmonat, Benzylsalicylat.

15 - Lactone

wie γ -Undecalacton, γ -Decalacton, γ -Nonalacton,
 δ -Decalacton, δ -Octalacton, Cumarin, usw.

20 - Säuren

wie Geranylsäure, Citronellylsäure, Zimtsäure, Phenyl-
 essigsäure, usw.

25 - schwefelhaltigen Verbindungen

wie p-Menthyl-8-thiol-3-on, Dimethylsulfid und ande-
 ren Sulfiden und Disulfiden, usw.

30 - stickstoffhaltigen Verbindungen

wie Methylanthranilat, Indol, Isobutylchinolin, ver-
 schiedenen Pyrazinen, 5-Methyl-heptan-3-on-oxim,
 Nitromoschus, usw.

35 - verschiedenen weiteren in der Parfümerie oft be-
 nutzten Komponenten

wie Keton-Moschus, macrocyclische Moschuskörper wie
 Musk 174 ^R (12-Oxahexadecanolid), Sandela (Iso-
 camphylcyclohexanol), polycyclische Moschus-
 körper wie Fixolid, Galaxolid.

1 Die Verbindungen der Formel I lassen sich in weiten
Grenzen einsetzen, die beispielsweise von 0,1 (Detergen-
tien) - 50% (alkoholische Lösungen) in Kompositionen rei-
chen können, ohne dass diese Werte jedoch Grenzwerte dar-
5 stellen sollen, da der erfahrene Parfümeur auch mit noch
geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit
noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.
Die bevorzugten Konzentrationen bewegen sich zwischen 0,5
10 und 20%. Die mit I hergestellten Kompositionen lassen sich
für alle Arten von parfümierten Verbrauchsgütern einsetzen
(Eaux de Cologne, Eaux de Toilette, Extraits, Lotionen,
Crèmes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Desodorantien,
Detergentien, Raumparfums, etc.).

15 Die Verbindungen I können demgemäß bei der Herstellung
von Kompositionen und - wie obige Zusammenstellung zeigt -
unter Verwendung einer breiten Palette bekannter Riech-
stoffe verwendet werden. Bei der Herstellung solcher Kompo-
sitionen können die oben aufgeführten bekannten Riechstoffe
20 nach (dem Parfümeur bekannter) Art und Weise verwendet wer-
den, wie z.B. aus W.A. Poucher, Perfumes, Cosmetics and
Soaps 2, 7. Auflage, Chapman und Hall, London, 1974 her-
vorgehend.

25

30

35

Beispiel 1

1 In einem mit Tropftrichter, Thermometer und Rührer
versehenen Rundkolben werden 240 g 6-Hydroxy-äthylhexanoat
vorgelegt. Innerhalb einer halben Stunde wird unter Rühren
ein Gemisch von 180 g Essigsäureanhydrid und 3 g 85%iger
5 Phosphorsäure zugetropft. Die Temperatur wird durch Kühlen
während der Zugabe bei 25°C gehalten. Danach wird das
Reaktionsgemisch langsam auf 50°C erwärmt und bei dieser
Temperatur während 3 Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen
ersetzt man mit Eiswasser und nimmt in 500 ml Hexan auf.
10 Die Hexanlösung wird mit Wasser, mit 100 ml einer 10%igen
Natriumcarbonatlösung und hierauf mit Wasser neutral
gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das
Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 282 g Rohprodukt.
Die fraktionierte Destillation ergibt 223 g (Ausbeute 73,7%
15 der Theorie) chemisch reines 6-Acetoxy-äthylhexanoat, davon
können 190 g ohne weitere Behandlung als olfaktisch reines
Produkt verwendet werden.

Auf analoge Weise werden ausgehend aus den Hydroxyestern
20 $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (II) weitere Acyloxyhexanoate $\text{R}^2\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$
(I) hergestellt.

Die Hydroxyester $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (II) sind aus ϵ -Caprolacton und dem entsprechenden R^1 -Alkohol R^1OH in Anwesenheit
25 von Natriumbisulfat zugänglich:

	Sdp [°C/mmHg]	n_D^{20}
30	6-Hydroxy-methylhexanoat 105° /7	1,4385
	6-Hydroxy-äthylhexanoat 65° /0,001	1,4365
	6-Hydroxy-propylhexanoat 80° /0,09	1,4400
	6-Hydroxy-isopropylhexanoat 75° /0,06	1,4462
	6-Hydroxy-butylhexanoat 85° /0,05	1,4412
	6-Hydroxy-isobutylhexanoat 92° /0,2	1,4396
35	6-Hydroxy-allylhexanoat 98° /0,25	1,4535
	6-Hydroxy-methallylhexanoat 99° /0,05	1,4580

0177807

- 10 -

Die neuen Produkte I und ihre Eigenschaften sind in der untenstehenden Tabelle A zusammengestellt.

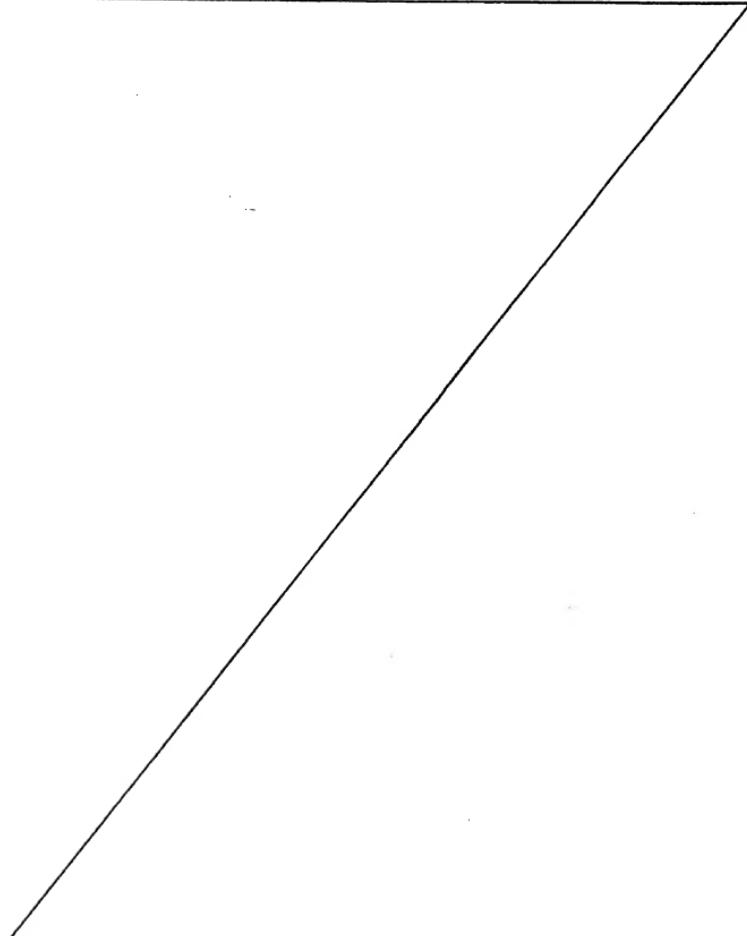


Tabelle A

Ausgangsmaterial II	Reagens	Produkt I	Sp (mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	Geruch
R ¹		R ² R ¹				
-CH ₂ CH ₃	Acetanhydrid/ phosphorsäure	CH ₃ ⁻ -CH ₂ CH ₃	65/0,1	1,4292	1,0081	fruchtig (Himbeeren)
-CH ₃	Acetanhydrid/ Ameisensäure	II -CH ₃	107/7	1,4310	1,0545	fruchtig, nach Schokolade, Iris
-CH ₃	Acetanhydrid/ phosphorsäure	CH ₃ ⁻ -CH ₃	58/0,08	1,4285	1,0327	fruchtig (Himbeeren), blumig
-CH ₃	Propionsäurean- hydrid/Phosphor- säure	CH ₃ CH ₂ ⁻ -CH ₃	122/7	1,4318	1,0148	fruchtig (Himbeeren), Erdbeeren, Narzisse

$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	47/0,04	1,4302	fruchtig (Himbeeren)
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propionsäureanhydrid/Phosphorsäure	CH_3CH_2^-	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	114/7	1,4304 0,9937	fruchtig (Erdbeeren, Himbeeren)
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	52/0,03	1,4323 1,0104	schwach fruchtig
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH_3^-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	66/0,05	1,4310 0,9928	schwach fruchtig
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propionsäureanhydrid/Phosphorsäure	$-\text{CH}_3\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	85,5/0,22	1,4335	schwach fruchtig (Himbeeren) pudrig

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	68,5/0,2	1,4288	1,0011	fruchtig (Ananas), blumig
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH_3^-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	78,5/0,2	1,4270	0,9847	fruchtig (Himbeeren), pudrig
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Propionsäureanhydrid/Phosphorsäure	CH_3CH_2^-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	67/0,01	1,4290	0,9733	fruchtig, nach Birke, Leder
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH_3^-	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	86/0,09	1,4330	0,9812	schwach aldehydisch
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	66/0,11	1,4309	0,9910	nach Hexylsäure

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH_3-	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	74/0,15	1,4307	0,9765	etwas blumig, nach Nerolidol
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	69/0,1	1,4434	1,0344	fruchtig, allylisch
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH_3-	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	94/0,09	1,4430	1,0158	fruchtig,
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Propionsäureanhydrid/Phosphorsäure	CH_3CH_2-	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	87/0,15	1,4423	1,0014	fruchtig (Himbeeren), gut haffend
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Isobuttersäure-anhydrid/Phosphorsäure	CH_3	CH_2CH_3	74/0,1	1,4305	0,9748	fruchtig (Himbeeren)

Beispiel 2

- 1 In einem mit Tropftrichter, Thermometer und Rührer versehenen Rundkolben werden 160 g 6-Hydroxy-äthylhexanoat, 145,4 g N,N-Dimethylanilin und 200 ml wasserfreies Toluol vorgelegt. Innerhalb einer halben Stunde werden unter Rühren 5 119,4 g Chlorameisensäureäthylester bei 25°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird während 3 Stunden unter Rückfluss gehalten. Nach dem Abkühlen giesst man auf Eiswasser, wäscht die organische Phase zweimal mit Wasser, mit 100 ml einer 5%-igen Salzsäurelösung und hierauf noch mit Wasser neutral.
- 10 Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 173 g Rohprodukt. Die fraktionierte Destillation ergibt 112 g (Ausbeute 48,3% der Theorie) chemisch reines 6-Aethoxycarbonyloxy-äthylhexanoat, davon können 75 g ohne weitere Behandlung als olfaktisch reines
- 15 Produkt verwendet werden.

Auf analoge Weise werden ausgehend aus den Hydroxyestern $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (II) die weiteren Alkoxy carbonyloxy-hexanoate $\text{R}^2\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (I) mit R^2 = Methoxy und Aethoxy hergestellt.

Die neuen Produkte und ihre Eigenschaften sind in der untenstehenden Tabelle B zusammengestellt.

Tabelle B

Ausgangs- material II	Reagens	Produkt I	sdp [°C/mmHg]	n_D^{20}	Geruch
R ₁	R ₂	R ₁			
-CH ₂ CH ₃	ClCOOCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O-	-CH ₂ CH ₃	102°/0,5	fruchtig, an Himbeer- keton erinnernd
-CH ₂ CH ₃	ClCOOCH ₃	CH ₃ O-	-CH ₂ CH ₃	70°/0,02	leicht fruchtig, nach Himbeere
-CH ₃	ClCOOCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O-	-CH ₃	68°/0,05	fruchtig, nach Him- beere, ölig
-CH ₃	ClCOOCH ₃	CH ₃ O-	-CH ₃	63°/0,02	fruchtig, nach Verdy-F acetat, leicht nach grünen Apfeln, ölig
-CH ₂ CH ₃	ClCOOCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O-	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	88°/0,07	leicht nach Himbeer, ölig

0177807

- 17 -

-CH ₂ CH ₂ CH ₃	C1COOCH ₃	CH ₃ O-	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	78°/0,09	1,4308	ölig, metallisch
-CH ₂ -CH=CH ₂	C1COOCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O-	-CH ₂ -CH=CH ₂	96°/0,15	1,4410	nach Himbeerkonfitüre

Beispiel 3

1 A. Fruchtige Base Richtung Apfel

Gewichtsteile

5	Galaxolid 50 (IFF) (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta-γ-2-benzopyran) in Diäethylphthalat	100
10	Fraise pure (Aethyl-methyl-phenyl-glycidat) [50% in Aethylphthalat] Agrumex (Haarmann & Reimer) (2-tert.-Butylcyclohexyl-acetat)	100
	Maltylisobutyrat	60
	cis-3-Hexenylisobutyrat	30
15	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	60
	Givescone (Giv) (2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester)	40
	Cyclal C (Giv) (1,3-Dimethyl-cyclohex-1-en-4(und 5)-carboxaldehyd)	20
20	Acetessigester	10
	Dipropylenglycol (DPG)	40
		440
25		900

30 Gibt man zu obiger, allgemein fruchtigen Base 100 Teile 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat, wird die fruchtige Note sehr deutlich in Richtung Apfel gebracht. Die pudrig-fruchtige Note des Galaxolid-Agrumex Komplexes wird zudem in vorteilhafter Weise unterstrichen, was der Base einen sehr natürlichen und gut haftenden Charakter verleiht.

1 B. Fruchtige Base Richtung Melone

		<u>Gewichtsteile</u>
5	Myraldyacetat (Giv) (5-[3- und 4-(Acetoxyethyl)-1-cyclohexenyl]- 2-methyl-2-penten)	100
	Linalylacetat	100
	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	50
10	Cyclamenaldehyd	30
	Fraise pure (Aethyl-methyl-phenyl- glycidat)	30
	Undecalacton	30
	Geranylacetat	30
15	Acetessigester	30
	Acetal R (Giv) (Acetaldehyd-phenyl- äthyl-n-propylacetal)	10
	Melonia (3,7-Dimethyl-7-methoxy- 1-octanal)	5
20	Dipropylenglykol (DPG)	<u>350</u>
		765

Durch Zusatz von 100 Teilen 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat
wird obige Base von allgemeinem fruchtigem Charakter in
25 Richtung Zuckermelone gebracht. Die lactonartige, süsse
Note wird deutlich verstärkt, was der Base mehr Volumen
und wesentlich bessere Haftfestigkeit verleiht.

30 C. Parfumerie Base Richtung Aprikose

		<u>Gewichtsteile</u>
	α -Ionon	80
	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	50
35	Allylionon	40
	Fructone R (IFF) (2-Methyl-1,3- dioxolan-2-äthylacetat)	30
	Palmarosaöl	20

1	Undecalakton	15
	Dipropylenglykol (DPG)	<u>665</u>
		900

5 Ein Zusatz von 100 Teilen 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat
 erbringt in obiger konventionellen Aprikosenbase die
 typische, ausgesprochen samtig-weiche Note der überreifen
 Aprikose; die entstandene Formulierung eignet sich bereits
 10 gut zur Parfumierung von kosmetischen Präparaten; mit an-
 deren Worten: die nun entstandene Base ist nun eine echte,
 vollständige Parfumbase. Im Falle der konventionellen Apri-
 kosenbase ist dies noch nicht der Fall: Zwar kann auch sie
 in einer Komposition eine Aprikosennuance erbringen, doch
 fehlt der Komposition in der Folge die süsse, samtige
 15 Note der reifen Frucht.

20 D. Blumig-grüne Base

Gewichtsteile

25	Phenoxyäthylalkohol	205
	Linalool	150
	Terpineol	100
	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	60
	Galaxolid (IFF) (1,3,4,6,7,8- Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl- 30 cyclopenta-γ-2-benzopyran)	60
	Hedione (Firmenich) (Methyl- dihydrojasmonat)	60
	Verdylacetat (Dihydro-nor-dicyclo- pentadienyl-acetat)	50
35	Citronellol	40
	Acetal R (Giv) (Acetaldehyd-phenyl- äthyl-n-propylacetat)	30
	Geranylacetat	30

1	Lilial (Giv) (p-tert. Butyl- α -methylhydrozimaldehyd)	15
	Cyclamenaldehyd (10% DPG)	10
5	Cyclal C (Giv) (1,3-Dimethyl-cyclohex-1-en 4(und 5)-carboxaldehyd) (10% DPG)	10
	Phenylacetaldehyddimethylacetal	10
	Corps Cassis (Giv) (p-Menthane-8-thiol-3-on (10% DPG)	
10		10
	Eugenol	10
	Diphenyloxyd	5
	Indol (10% DPG)	5
	Dipropylenglykol (DPG)	<u>40</u>
15		900

Gibt man zu obiger blumig-grünen Base 100 Teile 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat, entsteht eine sehr viel grünere, pudrigere und wesentlich geruchsstärkere Base. Der neue Ester verbindet die Moschus- und die grüne Noten (Galaxolid-Acetal R) sehr vorteilhaft miteinander. Die Base eignet sich sehr gut zur Parfumierung von kosmetischen Präparaten.

25 E. Krautig-grüne Base

<u>Gewichtsteile</u>		
30	Linalylacetat	150
	Madrox (Giv) (1-Methyl-1-methoxy-cyclododecan)	100
	Linalool	150
	Tetrahydrolinalool	80
35	Hedione (Firmenich) (Methyl-dihydrojasmonat)	100
	Bergamotteöl	80
	Ysopöl	50

1

	Patchouliöl (Anhydrol)	60
5	Galaxolid (IFF) (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- α -2-benzopyran)	40
	Allylionon	20
	Eugenylphenylacetat	20
10	Acetal E (Giv) (1-Phenyl-4-methyl-3,5-dioxyheptan)	15
	Cyclal C (Giv) (1,3-Dimethyl-cyclohex-1-en 4(und 5)-carboxaldehyd) (10% DPG)	10
	Corps cassis (Giv) (p-Menthan-8-thio-3-on) (10% DPG)	10
15	Fixateur 404 (Firmenich) (8- α ,12-Oxido-13,14,15,16-tetranorlabdan)	5
		900

20

Durch Zusatz von 10% 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat wird die krautig-grüne Note obiger Base eindeutig verstärkt. 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat unterstreicht in ungeahnter Weise die etwas pudrige, würzige Note der Grundkomposition, was der Base viel Wärme und Volumen bringt. Man kann die neue Formulierung nun sehr gut für Herren-Colognes verwenden.

25

In keiner einzigen der obigen Basen A bis E können hingegen durch Ersatz von 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat mittels derselben Mengen der strukturell ähnlichen Verbindungen Diäthyladipat oder 1,6-Diacetoxyhexan die aufgeführten Effekte erzielt werden.

Beispiel 41 A. krautig-grüne BaseGewichtsteile

	Fixateur 404	5
5	Corps Cassis DC (10% DPG)	10
	Cyclal C (10% DPG)	10
	Acetal E	15
	Eugenyl-phenylacetat	20
	Keton V (Allyl- α -ionon)	20
10	Galaxolid 50	40
	Patchouli-Anhydrol	60
	Ysopöl	60
	Bergamotteöl	80
	Tetrahydrolinalool	80
15	Madrox	100
	Hedione	100
	Linalool	150
	Linalylacetat	150
		900

20

Der Zusatz von 100 Teilen 6-Aethoxycarbonyloxy-äthyl-hexanoat verstärkt den fruchtig-hesperidenartigen Aspekt der Base und verleiht der neuen Komposition bemerkenswerte Frische. Im Vergleich zu der Komposition ohne Zusatz wird 25 die neue Komposition ganz eindeutig vorgezogen.

B. fruchtige BaseGewichtsteile

30	Cyclal C (10% DPG)	10
	Givescone	20
	Maltylisobutyrat	30
	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	40
	Aethylacetat	40
35	cis-3-Hexenylisobutyrat	60
	Agrumex	60

1	Galaxolid 50	100
	Fraise pure	100
	Dipropylenglycol (DPG)	<u>440</u>
		900

5

Ein Zusatz von 100 Teilen 6-Aethoxycarbonyloxy-äthyl-hexanoat führt zu einer eindeutigen Bevorzugung der so hergestellten neuen Komposition, da sich in ihr der erwünschte Effekt in Richtung Apfel wesentlich deutlicher zu erkennen gibt als in der Grundbase ohne Zusatz. Eine erwünschte Typisierung einer primär allgemein-fruchtigen Note wird somit durch den Zusatz der neuen Verbindung I bewirkt, wobei der Erdbeeraspekt ("Fraise pure") in eine Apfelnote übergeht. Dieser Effekt ist überdies unerwartet, da die neue Verbindung I fruchtig in Richtung Himbeere riecht, und man somit vielmehr eine Verstärkung der fruchtig-beerenartigen Note erwarten würde.

Base in Richtung Melone

20

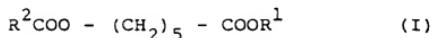
Gewichtsteile

	Melonia	5
	Acetal R	10
	Aethylacetat	30
25	Geranylacetat	30
	Pêche pure (γ -n-heptylbutyrolacton)	30
	Fraise pure	30
	Cyclamenaldehyd	30
	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	50
30	Myraldylacetat	100
	Linalylacetat	100
	Dipropylenglykol (DPG)	<u>350</u>

35 Der Zusatz von 100 Teilen 6-Aethoxycarbonyloxy-äthyl-hexanoat zu der Grundbase wirkt sich organoleptisch ausserordentlich günstig aus, da der fruchtig-saftige Melonencharakter hierdurch bedeutend akzentuiert wird.

Patentansprüche

1 1. Verbindungen der Formel



5 worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

2. 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat.

3. 6-Isobutyroxy-äthyl-hexanoat.

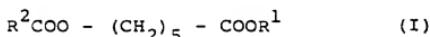
10

4. 6-Propionoxy-allyl-hexanoat.

5. 6-Aethoxycarbonyloxyäthylhexanoat.

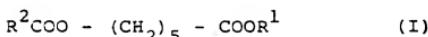
15

6. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an einer Verbindung der Formel



worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
20 oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



25 worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten,
dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der For-
mel



1 worin R¹ obige Bedeutung hat,
verestert.

8. Verwendung von Verbindungen der Formel



worin R¹ C₁₋₄-Alkyl oder C₂₋₄-Alkenyl und
R² Wasserstoff, C₁₋₃-Alkyl, C₂₋₃-Alkenyl
oder C₁₋₂-Alkoxy bedeuten,
als Riechstoffe.

10 9. Die neuen Verbindungen I, Verfahren zu deren Herstellung, Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an den Verbindungen I und deren Verwendung, wie hier vor, insbesondere in den Beispielen, beschrieben.

* * *

BASIC DOC. -

124869/66AB

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 177 807
A3

Office européen des brevets

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85111671.5

(5) Int. Cl. 4: C 07 C 69/24, C 07 C 69/06,
C 07 C 69/14, C 11 B 9/00,
A 61 K 7/46

(22) Anmeldetag: 16.09.85

(30) Priorität: 10.10.84 CH 4856/84
06.08.85 CH 3370/85

(71) Anmelder: L. GIVAUDAN & CIE Société Anonyme,
CH-1214 Vernier-Genève (CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.04.86
Patentblatt 86/16

(72) Erfinder: Ochaner, Paul Albert, Dr., 30 Avenue des
Tilleuls, CH-1203 Genf (CH)

(24) Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI NL

(25) Vertreter: Urech, Peter, Dr. et al.,
Grenzacherstrasse 124 Postfach 601, CH-4002 Basel
(CH)

(26) Hexanoate, Verfahren zu deren Herstellung und Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt an solchen Verbindungen.

(27) Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe, und zwar die Hexanoate



worin R¹ C₁₋₄-Alkyl oder C₂₋₄-Alkenyl und R² Wasserstoff, C₁₋₃-Alkyl, C₂₋₃-Alkenyl oder C₁₋₂-Alkoxy bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Hexanoate I.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von I als Riechstoffe und Riechstoffkompositionen, die durch einen Gehalt an Verbindungen I gekennzeichnet sind.

A3

EP 0 177 807 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (INT. CL. 4)
X	INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, Band 16B, März 1978, Seiten 188-190, New Delhi, Indien; J.S. PATEL et al.; "Synthetic studies of roseoxide" * Seite 188, Formel 3 *	1	C 07 C 69/24 C 07 C 69/06 C 07 C 69/14 C 11 B 9/00 A 61 K 7/46 A 23 L 1/226 C 07 C 69/675
X	INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, Band 23B, Oktober 1984, New Delhi, Indien; R.S. RANDAD et al.; "Synthesis of m-phenoxybenzyl 6-halo/cyano/alkyl-3-methyl-5-eno ates from (+)-citronellol"	1	
A	US-A-3 852 307 (W.H. URRY et al.) * Beispiel 1, Formel 1 *	1	
A	FR-A-2 339 396 (SHISEIDO) * Anspruch 1 *	6	A 23 L 1/226 A 61 K 7/46 C 07 C 69/675 C 11 B 9/00

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
BERLIN	19-02-1987	KNAACK
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X	von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist
Y	von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	O : in der Anmeldung angeführtes Dokument
A	technischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument
O	technische Hintergrund	
P	technische Offenbarung	
Z	Zwischenliteratur	
T	der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument